

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Mai 2003 (08.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/037835 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 7/00

95444 Bayreuth (DE). LAUTER, Andrea [DE/DE]; In
den Hesseln 24, 51519 Odenthal/Voismwinkel (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/12239

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. November 2002 (02.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 55 281.5 2. November 2001 (02.11.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SOLVENT INNOVATION GMBH [DE/DE]; Dr.
Claus Hilgers, Alarichstr. 14-16, 50679 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WASSERSCHIED,
Peter [DE/DE]; Grevenbroicher Str. 2, 50829 Köln (DE).
BÖSMANN, Andreas [DE/DE]; Düppelstr. 118, 52068
Aachen (DE). JESS, Andreas [DE/DE]; Schlosshof
Birken 10, 95447 Bayreuth (DE). DATSEVITCH,
Leonid [DE/DE]; Burgstr. 49, 50226 Frechen (DE).
SCHMITZ, Christoph [DE/DE]; Bürgerreutherstr. 11,

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR ELIMINATING POLARIZABLE IMPURITIES FROM HYDROCARBONS AND HYDROCARBON
MIXTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG POLARISIERBARER VERUNREINIGUNGEN AUS KOHLENWAS-
SERSTOFFEN UND KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for eliminating polarizable impurities from hydrocarbons and hydrocarbon mix-
tures by using ionic fluids as an extraction medium, in order to reduce the degree of impurity of the hydrocarbon or hydrocarbon
mixture to a low or very low level.

(57) Zusammenfassung: Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von polarisierbaren Verunreinigungen aus Kohlen-
wasserstoffen und Kohlenwasserstoffgemischen unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Extraktionsmedium mit dem Ziel
den Verunreinigungsgrad des Kohlenwasserstoffs bzw. Kohlenwasserstoffgemisches auf ein niedriges oder sehr niedriges Niveau
abzusenken.

WO 03/037835 A2

Verfahren zur Entfernung polarisierbarer Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffgemischen

Beschreibung

5

Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Entfernung von polarisierbaren Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffgemischen unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Extraktionsmedium mit dem Ziel den Verunreinigungsgrad des Kohlenwasserstoffs bzw. Kohlenwasserstoffgemisches auf ein niedriges oder sehr niedriges Niveau abzusenken.

10

Stand der Technik und Problemstellung

Die Abtrennung polarisierbarer Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen - bis in den ppm-Bereich hinein - ist technisch von großem Interesse und erweist sich häufig als problematisch. Die Bedeutung solcher Reinigungsverfahren beruht auf der Tatsache, dass viele polarisierbare Verunreinigungen in Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffgemischen deren technische Verwendbarkeit einschränken, da sie sich entweder störend auf den eigentlichen technischen Prozess auswirken oder zu aus umweltpolitischer Sicht unerwünschten Nebenprodukten führen. Wichtige Beispiele hierfür sind die Abtrennung von Schwefel- und Stickstoffkomponenten aus Treibstoffen zur Reduktion der SO₂-Emissionen oder die Reduzierung chlorhaltiger Verbindungen aus Motorölen zur Vermeidung von Korrosionsproblemen.

15

20

Die Tiefentschwefelung von Kraftstoffen zur Erreichung sehr kleiner Schwefelgehalte (> 50ppm) stellt ein großes Problem bei der Treibstoffherstellung dar. Die gesetzlichen Rahmenbedingungen sehen zur Zeit eine Absenkung des Schwefelgehaltes in Otto- und Dieselmotorkraftstoffen auf 50 ppm für das Jahr 2005 innerhalb der Europäischen Union vor. Deutsche Regierungsvorschläge zielen bereits auf eine Absenkung auf 10 ppm im Jahre 2003 (W. Bonse-Geuking, Erdöl Erdgas Kohle, 116, 9 (2000) 407). Nach dem heutigen Stand der Technik erfolgt in einer Raffinerie die Abtrennung von schwefelhaltigen Verbindungen durch katalytische Hydrierung (J. Pachano, J. Guitian, O. Rodriguez, J.H. Krasuk (Intevep, S.A.), US4752376 (1988), Jr. Hensley, L. Albert, L.M. Quick (Standard Oil Company), US4212729 (1980), S.B. Alpert, R.H. Wolk, M.C. Chervenak, G. Nongbri (Hydrocarbon Research, Inc.), US3725251 (1971), G.R. Wilson (Gulf Research &

30

35

BESTÄTIGUNGSKOPIE

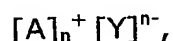
- Development Company), US3898155 (1975), Y. Fukui, Y. Shiroto, M. Ando, Y. Homma (Chiyoda Chemical Engineering & Construction Co., Ltd.), US4166026 (1979), R.H. Fischer, J. Ciric, T.E. Whyte (Mobil Oil Corporation), US3867282 (1975), J.G. Gatsis (Universal Oil Products Company), US3859199 (1975), L.K. Riley, W.H. Sawyer (Esso Research and Engineering Company), US3770617 (1973), C.E. Adams, W.T. House (Esso Research and Engineering Company), US3668116 (1972)). Die Abtrennung des entstehenden Schwefelwasserstoffes wird durch Aminwäscher erreicht (W.W. Kensell, M.P. Quinlan, The M.W. Kellogg Company Refinery Sulfur Management, in: R.A. Meyers (Ed.), Handbook of Petroleum Refining Processes, New York, San Francisco, Washington, D.C., Auckland, Bogotá, Caracas, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, Montreal, New Dehli, San Juan, Singapore, Sydney, Tokyo, Toronto: McGraw-Hill, 1996, 11.3). Ein weiteres Verfahren ist der UOP Merox Prozess. Hierbei werden die im Kraftstoff vorhandenen Mercaptane in Anwesenheit eines metallorganischen Katalysators bei niedrigen Temperaturen in alkalischer Umgebung mit Sauerstoff zu Disulfiden umgesetzt (D.L. Holbrook, UOP Merox Process, in: R.A. Meyers (Ed.), Handbook of Petroleum Refining Processes, New York, San Francisco, Washington, D.C., Auckland, Bogotá, Caracas, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, Montreal, New Dehli, San Juan, Singapore, Sydney, Tokyo, Toronto: McGraw-Hill, 1996, 11.29).
- Halogenierte Verunreinigungen in Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffgemischen verursachen in der Technik Korrosionsprobleme, weshalb ihr Gehalt in der Regel bis in den Bereich weniger ppm vermindert werden muß. Technisch erreicht man dies durch katalytische Hydrierung oder elektrolytische Dehalogenierung (G. Scharfe, R.-E. Wilhelms (Bayer Aktiengesellschaft), US3892818 (1975), J. Langhoff, A. Jankowski, K.-D. Dohms (Ruhrkohle AG), US5015457 (1991), W. Dohler, R. Holighaus, K. Niemann (Veba Oel Aktiengesellschaft), US4810365 (1989), F.F. Oricchio (The Badger Company, Inc.), US3855347 (1974), R.W. La Hue, C.B. Hogg (Catalysts and Chemicals, Inc.), US3935295 (1976), F. Rasouli, E.K. Krug (ElectroCom Gard, Ltd.), US5332496 (1994), H.J. Byker (PCB Sandpiper, Inc.), US4659443 (1987), J.A.F. Kitchens (Atlantic Research Corporation), US4144152 (1979)).
- Ionische Flüssigkeiten sind bereits seit vielen Jahren bekannt (P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem., 112 (2000) 3926; T. Welton, Chem. Rev., 99 (1999) 2071; J.D. Holbrey, K.R. Seddon, Clean Products and Processes, 1 (1999), 223). Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Flüssigkeiten handelt, die ausschließlich aus Ionen bestehen. Wichtige Eigenschaften sind ihre in weiten Grenzen durch

Variation des Kations und/oder Anions einstellbare Löslichkeitseigenschaften und ihr unmessbar-kleiner Dampfdruck. Zahlreiche ionische Flüssigkeiten sind mit Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffgemischen nicht vollständig mischbar d.h. es kommt zur Ausbildung von Zwei- oder Mehrphasensystemen (P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem., 112 (2000) 3926).

Unsere Innovation

Unsere Innovation beruht auf der überraschenden Feststellung, dass durch Extraktion eines Kohlenwasserstoffs oder eines Kohlenwasserstoffgemisches mittels einer ionischen Flüssigkeit oder einem Gemisch aus ionischen Flüssigkeiten der Gehalt an polarisierbaren Verunreinigungen im Kohlenwasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffgemisch dann erheblich reduziert werden kann, wenn die verwendete ionische Flüssigkeit eine Mischungslücke mit dem Kohlenwasserstoff bzw. dem Kohlenwasserstoffgemisch aufweist. Damit stellt unsere Innovation eine neuartige, äußerst effiziente Lösung für die oben genannten Probleme zur Abtrennung von polarisierbaren Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffgemischen dar.

Bei den verwendeten ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Formel

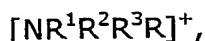


wobei

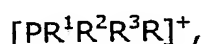
$n = 1$ oder 2 ist und

das Anion $[Y]^{n-}$ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tetrafluoroborat ($[BF_4]^-$), Tetrachloroborat ($[BCl_4]^-$), Hexafluorophosphat ($[PF_6]^-$), Hexafluoroantimonat ($[SbF_6]^-$), Hexafluoroarsenat ($[AsF_6]^-$), Tetrachloroaluminat ($[AlCl_4]^-$), Trichlorozinkat ($[ZnCl_3]^-$), Dichlorocuprat, Sulfat ($[SO_4]^{2-}$), Carbonat ($[CO_3]^{2-}$), Fluorosulfonat, $[R'-COO]^-$, $[R'-SO_3]^-$ oder $[(R'-SO_2)_2N]^-$, und R' ein linearer oder verzweigter 1 bis 16 Kohlenstoffatome enthaltender aliphatischer oder alicyclischer Alkyl- oder ein C_5 - C_{18} -Aryl-, C_5 - C_{18} -Aryl- C_1 - C_6 -alkyl- oder C_1 - C_6 -Alkyl- C_5 - C_{18} -aryl-Rest ist, der durch Halogenatome substituiert sein kann, das Kation $[A]^+$ ist ausgewählt aus

- quarternären Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel



- Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel



- Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel

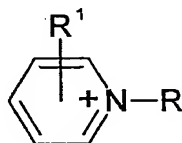


5

wobei der Imidazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Aminoalkyl-, C₅-C₁₆-Aryl- oder C₅-C₁₆-Aryl-C₁-C₆-Alkylgruppen,

- Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel

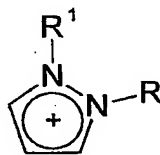
10



wobei der Pyridin-Kern substituiert sein kann mit mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Aminoalkyl-, C₅-C₁₆-Aryl- oder C₅-C₁₆-Aryl-C₁-C₆-Alkylgruppen,

15

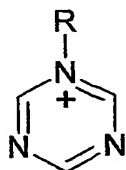
- Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel



20

wobei der Pyrazol-Kern substituiert sein kann mit mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Aminoalkyl-, C₅-C₁₆-Aryl- oder C₅-C₁₆-Aryl-C₁-C₆-Alkylgruppen,

- und Triazolium-Kationen der allgemeinen Formel



25

wobei der Triazol-Kern substituiert sein kann mit mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Aminoalkyl-, C₅-C₁₆-Aryl- oder C₅-C₁₆-Aryl-C₁-C₆-Alkylgruppen, und die Reste R¹, R², R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der

Gruppe bestehend aus

- Wasserstoff;
- linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;
- Heteroaryl-, Heteroaryl-C₁-C₆-Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Heteroaryl-Rest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, der mit wenigstens einer Gruppe ausgewählt aus C₁-C₆-Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein können;
- Aryl-, Aryl-C₁-C₆-Alkylgruppen mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer C₁-C₆-Alkylgruppen und/oder einem Halogenatomen substituiert sein können.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung umfassend ein Kohlenwasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffgemisch sowie wenigstens eine der oben definierten ionischen Flüssigkeit. Diese Zusammensetzungen können als Ausgangspunkt für die Durchführung der oben genannten Extraktion sein. Dementsprechend können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen neben dem Kohlenwasserstoff oder dem Kohlenwasserstoffgemisch auch die verschiedensten Substrate, Wertstoffe oder Verunreinigungen enthalten.

In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung können die Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkoxy- und Alkylaryl-Sulfonatgruppen (Anion [Y]) durch Halogenatome, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein. Besonders bevorzugt sind die fluorierten, insbesondere die perfluorierten Alkyl- und obengenannten Arylsulfonate, wie das Trifluormethansulfonat (Triflat). Als nicht halogenierte Vertreter sind die Methansulfonat-, Benzolsulfonat- und die Toluolsulfonat-Gruppe zu nennen, sowie alle weiteren im Stand der Technik bekannten Sulfonat-Austrittsgruppen.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung können die Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkoxy- und Alkylaryl-Carboxylatgruppen durch Halogenatome, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein. Besonders bevorzugt sind die fluorierten, insbesondere die perfluorierten Alkyl- und obengenannten Arylcarboxylate, wie das Trifluormethancarboxylat (Trifluoracetat; CF₃COO⁻). Als nicht halogenierte Vertreter

sind die Acetat- und Benzoat-Gruppe zu nennen, sowie alle weiteren im Stand der Technik bekannten Carboxylat-Austrittsgruppen.

In bevorzugten Ausgestaltungen der Erfindung können die im Zusammenhang mit den Substituenten erwähnten C₁-C₆-Alkyl-Gruppen jeweils unabhängig voneinander

5 durch C₂-C₄-Alkyl-Gruppen ersetzt werden. Ebenso können die im Zusammenhang mit den Substituenten erwähnten C₁-C₆-Alkoxy-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch C₂-C₄-Alkoxy-Gruppen ersetzt werden. In einer weiteren Alternative der Erfindung können die im Zusammenhang mit den Substituenten er-

10 erwähnten C₅-C₁₆-Aryl-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch C₆-C₁₀-Aryl-Gruppen, die C₃-C₈-Heteroaryl-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch C₃-C₆-Heteroaryl-Gruppen ersetzt werden. Die Halogenatome, mit welchen die Alkyl-, Alkoxy- und Aryl-Gruppen substituiert sein können sind ausgewählt aus Fluor, Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom.

Ein einer bevorzugten Ausgestaltung ist der Rest R' ein linearer oder verzweigter 15 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltender aliphatischer oder alicyclischer Alkyl- oder ein C₆-C₁₀-Aryl-, C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-alkyl- oder C₁-C₄-Alkyl-C₆-C₁₀-Arylrest, der durch Halogenatome substituiert sein kann.

Die Kationen [A] sind beispielsweise ausgewählt aus Cocosalkylpentaethoxymethylammonium, Trimethylphenylammonium, Methyltrioctylammonium, Benzyltrimethyltetradecylammonium, Tetrabutyl-phosphonium, Trihexyl(tetradecyl)phosphonium, 20 3-Butyl-1-methyl-imidazolium, 3-Ethyl-1-methyl-imidazolium, N-Butylpyridinium, N-Ethylpyridinium, Diethylpyrazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, 1-Hexyl-3-methylimidazolium, 1-Octyl-3-methylimidazolium, 1-Decyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-4-methylpyridinium, 1-Butyl-3-methylpyridinium, 1-Butyl-2-methylpyridinium, 1-Butyl-pyridinium, 1-Butyl-Methyl-Imidazolium, Nonyl-Methyl-Imidazolium, Butyl-Methyl-Imidazolium, Hexyl-Methyl-Imidazolium, Octyl-Methyl-Imidazolium, 4-Methyl-Butyl-Pyridinium, Triethylammonium, 25 Triethylmethylammonium, Butylmethyl-Pyridinium, Propylammonium, Methyl-Methyl-Imidazolium, Ethyl-Methyl-Imidazolium, Butyl-Methyl-Imidazolium und 30 Butyl-Methyl-Imidazolium.

In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die ionische Flüssigkeit als alleiniges Extraktionsmedium, also frei von weiteren Extraktionsmitteln eingesetzt. Der Anteil der ionischen Flüssigkeit im Reaktionsmedium kann aber auch zwischen 0,0001 bis 99,9 Volumenprozent betragen, vorzugsweise zwischen 35 0,1 und 50 Volumenprozent, noch bevorzugter zwischen 0,5 und 30 Volumenprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des Reaktionsmediums.

Das Reaktionsmedium kann zusätzlich zu der ionischen Flüssigkeit noch ein oder mehrere weitere Extraktionsmittel enthalten. Diese können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Puffer-Lösungen (pH 2 bis 10, vorzugsweise 5 bis 8) und organischen Lösungsmitteln. Einsetzbare organische Lösungsmittel sind mit Wasser mischbar oder nicht mit Wasser mischbar. Beispielfhaft seien als organische Lösungsmittel Methyl-tert.-butylether, Toluol, Hexan, Heptan, tert.-Butanol, Glycole, Polyalkylenglycole genannt. Im übrigen kommen aber grundsätzlich alle herkömmlichen, auf dem Gebiet der Extraktion bekannten Extraktionsmittel in Frage.

10 Das zu extrahierende Medium wird durch ein Kohlenwasserstoff oder durch ein Kohlenwasserstoffgemisch dargestellt. Exemplarisch sind die Abtrennung von Schwefel- und Stickstoffkomponenten aus Treibstoffen zur Reduktion der SO₂-Emissionen oder die Reduzierung chlorhaltiger Verbindungen aus Motorölen zur Vermeidung von Korrosionsproblemen zu nennen.

15 Als zu extrahierende Stoffe kommen grundsätzlich sämtliche polarisierbaren Verbindungen in Frage. Beispielfhaft sind hier schwefelhaltige und halogenhaltige Verbindungen zu nennen.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, das die Extraktion von schwefelhaltigen Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffgemischen mit ionischen Flüssigkeiten oder einem Gemisch aus ionischen Flüssigkeiten signifikante Vorteile im Vergleich zum nach heutigem Stand der Technik verwendeten Hydrierverfahren bietet. Die Vorteil beziehen sich auf Minimierung des Wasserstoffverbrauchs, Senkung der Betriebs- und Investitionskosten bis zu 50% und Erreichung, im Gegensatz zum Stand der Technik, von absoluten Minimalgrenzen des zu extrahierenden Mediums.

In Anwendung des Verfahrens gemäß dieser Erfindung tritt beispielsweise bei der Entschwefelung von Dieseldkraftstoff die Extraktion der schwefelhaltigen Verunreinigungen mittels ionischer Flüssigkeiten an die Stelle der heute praktizierten Hydrierungsreaktionen. Dabei ist das Verfahren gemäß dieser Erfindung nicht auf bestimmte schwefelhaltige Verbindungsklassen beschränkt, sondern reduziert universell bei der Aufarbeitung von Erdölfraktionen den Gehalt an schwefelhaltigen Verunreinigungen. Durch mehrstufiges Extrahieren kann dabei der Restschwefelgehalt bis unter die Nachweisgrenze der verwendeten Analytik (< 1ppm) abgesenkt werden. Damit stellt das Verfahren gemäß dieser Erfindung eine

neuartige Möglichkeit dar, den Schwefelgehalt in unterschiedlichen Kraftstoffen deutlich zu verringern und klar unter die in Zukunft geforderten gesetzlichen Vorgaben von 50 ppm zu bringen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Temperaturen von -150 °C bis 500 °C, vorzugsweise in einem Temperaturbereich von -25 °C bis 200 °C, besonders bevorzugt in einem Temperaturbereich von 0°C bis 150°C durchgeführt werden.

Das Verfahren kann in einem Temperaturbereich stattfinden, in dem die ionische Flüssigkeiten entweder in flüssiger oder fester Form vorliegt.

In bevorzugten Ausgestaltungen der Erfindung kann die Extraktion mittels einer Mixer-Settler-Anlage, Bodenkolonnen, Blasensäulekolonne, Packungskolonnen, Füllkörperkolonne, Tellerabscheider, Rotating Disc Kolonne oder Schwingplattenkolonne durchgeführt werden.

Eine Reextraktion der Schwefelverbindung aus der ionischen Flüssigkeit im Sinne einer Regenerierung der als Extraktionsmittel verwendeten ionischen Flüssigkeit ist ebenfalls möglich. Hierfür eignen sich insbesondere Medien, die ebenfalls eine Mischungslücke mit der ionischen Flüssigkeit besitzen aber sehr leichtflüchtig sind.

Die Abtrennung der extrahierten Substrate aus der ionischen Flüssigkeit kann durch Extraktion, mit oder ohne vorhergehender Hydrierung oder Oxidation, mit einem Kohlenwasserstoff oder einem Kohlenwasserstoffgemisch, einer organischen Verbindungen oder einem Gemisch organischer Verbindungen, flüssigem Kohlendioxid, überkritischem Kohlendioxid, flüssigem Propan oder überkritischem Propan mit anschließender Destillation, Wasserdampfdestillation, Sublimation oder Absorption an einem Absorbens (z.B. Aktivkohle oder Zeolith) erfolgen.

Die durch Reextraktion gereinigte ionische Flüssigkeit kann wieder in den Entschwefelungsprozess zurückgeführt werden.

Bei der Enthalogenisierung umgeht das neuartige Verfahren gemäß dieser Erfindung die klassischen Nachteile der konventionellen Enthalogenisierung durch Hydrierung (hoher Druck, hohe Temperaturen, Freisetzung des korrosiven HCl-Gas).

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher beschrieben ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

Beispiele

1. Entschwefelung von Dibenzothiophen in n-Dodecan

- 5 Am Beispiel der Entschwefelung der Modellkomponente Dibenzothiophen gelöst in n-Dodecan soll die Leistungsfähigkeit unserer Innovation demonstriert werden. Abb. 1 zeigt die Strukturen einiger der verwendeten ionischen Flüssigkeiten und der dadurch erzielten Schwefelgehalte nach einmaliger Extraktion ausgehend von einem Schwefelgehalt von 500 ppm. Das Dibenzothiophen dient in diesem Fall als
- 10 Modellkomponente für eine nach klassischem Hydrierungsverfahren schwer zu entschwefelnde Verbindung.

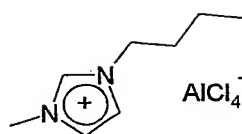
Beispiele für verwendete ionische Flüssigkeiten

15

- (a) 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrachloroaluminat; (b) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrachloroaluminat; (c) Diethylcyclohexylammonium-methansulfonat / Tributylammoniummethyl-methansulfonat;
- (d) Dodecyltrimethylammoniumtetrachloroaluminat;
- 20 (e) Trioctylmethylammoniumtetrachloroaluminat;
- (f) Diethylmethylcyclohexylammonium-methansulfonat / Tributylammoniummethyl-methansulfonat; (g) 1-Butyl-3-methylimidazolium-BTA; (h) 1,3-Dimethylimidazolium-methansulfonat

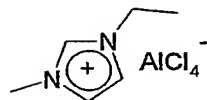
Abb. 1

5



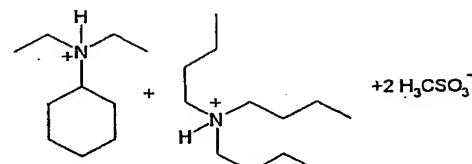
260 ppm

(a)



320 ppm

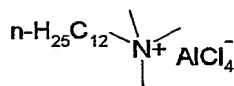
(b)



305 ppm

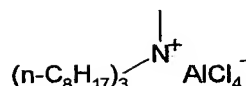
(c)

10



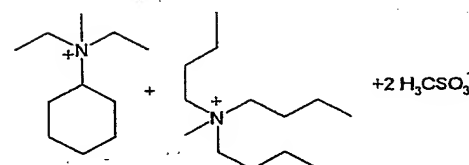
280 ppm

(d)



335 ppm

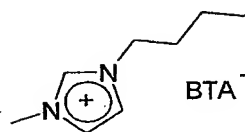
(e)



320 ppm

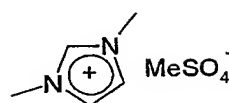
(f)

20



320 ppm

(g)



280 ppm

(h)

25

Die ionische Flüssigkeit und das Modellöl werden im Massenverhältnis 1 zu 5 für 15 Minuten bei Raumtemperatur bzw. bei 60°C im Falle für (c) und (f), da es sich bei diesen bei Raumtemperatur um Feststoffe handelt, intensiv gerührt. Danach wird das Modellöl aus dem Zweiphasengemisch abgetrennt und der Schwefelgehalt mittels Verbrennungsanalyse bestimmt.

35

2. Mehrstufige Entschwefelung von Dibenzothiophen in n-Dodecan

Hier wird gezeigt, dass mittels einer mehrstufigen Extraktion der Modellkomponente Dibenzothiophen mit ionischen Flüssigkeiten eine weitere deutliche Verringerung des Schwefelgehaltes erreicht werden kann. Weiterhin wird gezeigt, dass die unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten zum Teil deutlich unterschiedlich gut geeignet sind. Das Verfahren selber ist das gleiche, wie in Beispiel 1. Das einmal entschwefelte Modellöl wird jedoch in einer zweiten, dritten etc. Stufe jeweils wiederum mit frischer ionischer Flüssigkeit umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Ergebnisse mehrstufiger Extraktionen von Modellöl (500 ppm) mit ionischen Flüssigkeiten

Verbin- dung	Schwefelgehalt [ppm] Stufe			
	1	2	3	4
(a)	260	120	55	25
(c)	305	195	120	65
(f)	335	210	130	85
(h)	450	420	405	

3. Entschwefelung von realen Kraftstoffen

Die folgenden Beispiele zeigen, dass eine Übertragung der Versuche mit der Modellkomponente Dibenzothiophen zur Entschwefelung mit ionischen Flüssigkeiten auf komplexe reale Systeme möglich ist. Hierzu wird genauso vorgegangen wie in Beispiel 2. Als Kraftstoff wird beispielhaft eine vorentschwefelte Dieselfraktion mit einem Schwefelgehalt von 375 ppm verwendet. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

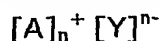
Ergebnisse mehrstufiger Extraktionen von Dieselkraftstoff (375 ppm) mit ionischen Flüssigkeiten

Verbin- dung	Schwefelgehalt [ppm] Stufe				
	1	2	3	4	8
(a)	220	160	130	100	40
(c)	325	290	250	225	
(f)	330	300			

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung polarer Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffgemischen, **das dadurch gekennzeichnet** ist, dass eine Extraktion der polaren Verunreinigungen mit ionischen Flüssigkeiten erfolgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete ionische Flüssigkeit eine ionische Flüssigkeit der allgemeinen Formel

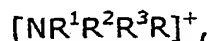


ist wobei $n = 1$ oder 2 ist und

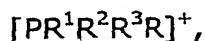
das Anion $[Y]^{n-}$ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tetrafluoroborat ($[BF_4]^-$), Tetrachloroborat ($[BCl_4]^-$), Hexafluorophosphat ($[PF_6]^-$), Hexafluoroantimonat ($[SbF_6]^-$), Hexafluoroarsenat ($[AsF_6]^-$), Tetrachloroaluminat ($[AlCl_4]^-$), Trichlorozinkat ($[ZnCl_3]^-$), Dichlorocuprat ($[CuCl_2]^-$), Sulfat ($[SO_4]^{2-}$), Carbonat ($[CO_3]^{2-}$), Fluorosulfonat, $[R'-COO]^-$, $[R'-SO_3]^-$, $[R'-SO_4]$, [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)borat] ($[BARF]$) oder $[(R'-SO_2)_2N]^-$, und R' ein linearer oder verzweigter 1 bis 16 Kohlenstoffatome enthaltender aliphatischer oder alicyclischer Alkyl- oder ein C_5 - C_{18} -Aryl-, C_5 - C_{18} -Aryl- C_1 - C_6 -alkyl- oder C_1 - C_6 -Alkyl- C_5 - C_{18} -aryl-Rest ist, der durch Halogenatome substituiert sein kann,

das Kation $[A]^+$ ist ausgewählt aus

- quarternären Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel



- Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel

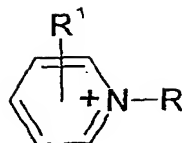


- Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel



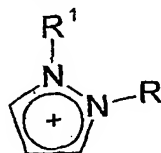
wobei der Imidazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C_1 - C_6 -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkoxy-, C_1 - C_6 -Aminoalkyl-, C_5 - C_{16} -Aryl- oder C_5 - C_{16} -Aryl- C_1 - C_6 -Alkylgruppen,

- Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel



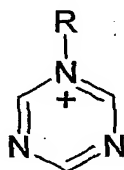
wobei der Pyridin-Kern substituiert sein kann mit mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Aminoalkyl-, C₅-C₁₆-Aryl- oder C₅-C₁₆-Aryl-C₁-C₆-Alkylgruppen,

- 5 - Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel



wobei der Pyrazol-Kern substituiert sein kann mit mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Aminoalkyl-, C₅-C₁₆-Aryl- oder C₅-C₁₆-Aryl-C₁-C₆-Alkylgruppen,

- 10 - und Triazolium-Kationen der allgemeinen Formel



wobei der Triazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Aminoalkyl-, C₅-C₁₆-Aryl- oder C₅-C₁₆-Aryl-C₁-C₆-Alkylgruppen,

- 15 und die Reste R¹, R², R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

- Wasserstoff;
 - linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;
 - 20 - Heteroaryl-, Heteroaryl-C₁-C₆-Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Heteroaryl-Rest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, der mit wenigstens einer Gruppe ausgewählt aus C₁-C₆-Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein können;
 - Aryl-, Aryl-C₁-C₆-Alkylgruppen mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen im Arylrest,
 - 25 die gegebenenfalls mit wenigstens einer C₁-C₆-Alkylgruppen und/oder einem Halogenatomen substituiert sein können;
- und der Rest R ausgewählt ist aus

- linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;
 - Heteroaryl-C₁-C₆-Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Arylrest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, die mit wenigstens einer C₁-C₆-Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein können;
 - Aryl-C₁-C₆-Alkylgruppen mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer C₁-C₆-Alkylgruppe und/oder einem Halogenenatomen substituiert sein können,
- durch Alkylierung der zugrundeliegenden Amine, Phosphine, Imidazole, Pyridine, Triazole und Pyrazole mit einem Halogenid RX und Austausch des Halogenidanions X⁻ durch das oben definierte Anion [Y]⁻ oder [Y]²⁻, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ohne Isolierung der Zwischenprodukte durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet ist, dass es sich bei Substraten, die entfernt werden sollen um schwefelhaltige oder halogenhaltige Verbindungen handelt.
 4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet ist, dass die Extraktion in einem Temperaturbereich von -150°C bis 500°C, vorteilhafter im Bereich -25°C bis 200°C und besonders vorteilhaft von 0°C bis 150°C durchgeführt wird.
 5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet ist, dass sowohl Extraktion als auch Abtrennung vom Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch in einem Temperaturbereich stattfinden, in dem die ionische Flüssigkeit in fester oder flüssiger Form vorliegt.
 6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet ist, dass die Menge zugesetzter ionischer Flüssigkeit einen Massenanteil im Bereich 0,01 bis 99%, vorzugsweise 0,1 bis 50% und am geeignetsten 0,5 bis 30% hat.
 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet ist, dass die Extraktion in einem Mixer-Settler-Anlage, Bodenkolonnen, Blasensäulekolonne, Packungskolonnen, Füllkörperkolonne, Tellerabscheider, Rotating Disc Kolonne oder Schwingplattenkolonne stattfindet.
 8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet ist, dass die Abtrennung der extrahierten Verunreinigungen

aus der ionischen Flüssigkeit, mit oder ohne vorhergehende Hydrierung oder Oxidation, mittels einer Extraktion mit einem Kohlenwasserstoff oder einem Kohlenwasserstoffgemisch, einer organische Verbindungen oder einem Gemisch organischer Verbindungen, flüssigem Kohlendioxid, überkritischem Kohlendioxid, flüssigem Propan oder überkritischem Propan oder durch Destillation, Wasserdampfdestillation, Sublimation oder Absorption an einem Absorbens (z.B. Aktivkohle oder Zeolith) erfolgt.

9. Zusammensetzung umfassend ein Kohlenwasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffgemisch, polarisierbare Verunreinigungen/Substrate und wenigstens eine ionische Flüssigkeit oder einem Gemisch aus ionischen Flüssigkeiten.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Flüssigkeit oder die Einzelkomponenten der Mischung wie in Anspruch 2 definiert ist.
11. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie die ionische Flüssigkeit als Extraktionsmedium oder als Bestandteil des Reaktionsmediums enthält.
12. Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Extraktionsmedium oder als Bestandteil des Reaktionsmediums für Extraktion von polarisierbaren Verunreinigungen/Substraten.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Mai 2003 (08.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/037835 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 7/10**
(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/12239**
(22) Internationales Anmeldedatum:
2. November 2002 (02.11.2002)
(25) Einreichungssprache: **Deutsch**
(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
(30) Angaben zur Priorität:
101 55 281.5 2. November 2001 (02.11.2001) **DE**
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SOLVENT INNOVATION GMBH [DE/DE]**; Dr.
Claus Hilgers, Alarichstr. 14-16, 50679 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 24. Dezember 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WASSERSCHIED, Peter [DE/DE]**; Grevenbroicher Str. 2, 50829 Köln (DE). **BÖSMANN, Andreas [DE/DE]**; Düppelstr. 118, 52068 Aachen (DE). **JESS, Andreas [DE/DE]**; Schlosshof Birken 10, 95447 Bayreuth (DE). **DATSEVITCH, Leonid [DE/DE]**; Burgstr. 49, 50226 Frechen (DE). **SCHMITZ, Christoph [DE/DE]**; Bürgerreutherstr. 11, 95444 Bayreuth (DE). **LAUTER, Andrea [DE/DE]**; In den Hesseln 24, 51519 Odenthal/Voisdwinkel (DE).

(54) Title: METHOD FOR ELIMINATING POLARIZABLE IMPURITIES FROM HYDROCARBONS WITH IONIC LIQUIDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG POLARISIERBARER VERUNREINIGUNGEN AUS KOHLENWASSERSTOFFEN MIT IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for eliminating polarizable impurities from hydrocarbons and hydrocarbon mixtures by using ionic liquids as an extraction medium, in order to reduce the degree of impurity of the hydrocarbon or hydrocarbon mixture to a low or very low level.

(57) Zusammenfassung: Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von polarisierbaren Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffgemischen unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Extraktionsmedium mit dem Ziel den Verunreinigungsgrad des Kohlenwasserstoffs bzw. Kohlenwasserstoffgemisches auf ein niedriges oder sehr niedriges Niveau abzusenken.

WO 03/037835 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/12239A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C7/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 767 891 C (RUHRCHEMIE AG OBERHAUSEN HOLTE) 5 July 1954 (1954-07-05) the whole document	1-12
A	WO 01 55060 A (SOLVENT INNOVATION GMBH ;BOLM CARSTEN (DE); KEIM WILHELM (DE); BOE) 2 August 2001 (2001-08-02) page 2, line 31 -page 3, line 32 page 5, line 28 -page 7, line 5	1-12
A	WO 01 40150 A (AKZO NOBEL NV ;ZHANG QINGLIN (US); SHYU LIEH JIUN (US); ZHANG ZONG) 7 June 2001 (2001-06-07) claims	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2003

Date of mailing of the international search report

04/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/12239

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 767891	C	05-07-1954	NONE	
WO 0155060	A	02-08-2001	DE 10003708 A1 AU 5212001 A WO 0155060 A2 EP 1250299 A2	02-08-2001 07-08-2001 02-08-2001 23-10-2002
WO 0140150	A	07-06-2001	WO 0140150 A1	07-06-2001

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 02/12239

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C7/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 767 891 C (RUHRCHEMIE AG OBERHAUSEN HOLTE) 5. Juli 1954 (1954-07-05) das ganze Dokument	1-12
A	WO 01 55060 A (SOLVENT INNOVATION GMBH ;BOLM CARSTEN (DE); KEIM WILHELM (DE); BOE) 2. August 2001 (2001-08-02) Seite 2, Zeile 31 -Seite 3, Zeile 32 Seite 5, Zeile 28 -Seite 7, Zeile 5	1-12
A	WO 01 40150 A (AKZO NOBEL NV ;ZHANG QINGLIN (US); SHYU LIEH JIUN (US); ZHANG ZONG) 7. Juni 2001 (2001-06-07) Ansprüche	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12239

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 767891	C	05-07-1954	KEINE	
WO 0155060	A	02-08-2001	DE 10003708 A1	02-08-2001
			AU 5212001 A	07-08-2001
			WO 0155060 A2	02-08-2001
			EP 1250299 A2	23-10-2002
WO 0140150	A	07-06-2001	WO 0140150 A1	07-06-2001

REST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)